



Comportamiento a la corrosión de aceros termogalvanizados

J. FLORES P.*, I. MARÍN S.*, M. P. GUERRERO MATA*, B. VALDEZ S.**, M. SCHORR W.**



Con el objetivo de reducir peso, aumentar la resistencia estructural y elevar la protección contra corrosión, el acero termogalvanizado (TG) ha sido utilizado por varios años en componentes automotrices que no se exponen al ambiente. En la actualidad, se ha incrementado su uso para partes expuestas, tanto en la industria automotriz como en la industria de la construcción.^{1,2}

Durante el proceso de termogalvanizado, el acero se galvaniza por inmersión en caliente y se somete a un tratamiento térmico de recocido a una temperatura entre 500 y 570°C, durante diez segundos, aproximadamente.³ Tiempo suficiente para promover la difusión del Fe en el Zn y la formación de fases intermetálicas de hierro (Fe) y zinc (Zn).

En condiciones de equilibrio se desarrollan los intermetálicos: gamma (Γ , $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$), delta (δ , FeZn_7 o FeZn_{10}), y zeta (ζ , FeZn_{13}), las fases se forman por difusión, generándose un gradiente de concentración de Fe a través del recubrimiento. Fases ricas en Fe se localizan en la interfase Fe-Zn, y las fases ricas en Zn se observan en la superficie.^{3,4}

Las aleaciones de FeZn presentan una menor diferencia de potencial contra el acero base, comparadas con las de los recubrimientos de Zn tradicionales, como el electrogalvanizado (EG) o el

galvanizado por inmersión en caliente (GIC), esto resulta en una menor tasa de corrosión.³⁻⁶ El acero termogalvanizado, además, presenta mejores características de soldabilidad, facilidad de pintado y resistencia a la corrosión que el EG o GIC, por tales motivos es ampliamente utilizado por las armadoras de automóviles.^{7,8}

Se ha publicado una serie de artículos relacionados con el estudio del comportamiento a la corrosión de aceros TG pintados,^{1,9} así como la caracterización de los productos de corrosión al ser sometidos a estudios en cámara salina.² Al realizar el presente estudio existía poca información del comportamiento a la corrosión de recubrimientos TG en diferentes tipos de aceros de baja aleación.

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad protectora del recubrimiento termogalvanizado en dos tipos de aceros: libre de intersticiales (LI) y alta resistencia baja aleación (ARBA), en condiciones de inmersión, utilizando como medio corrosivo soluciones acuosas de cloruro de sodio y sulfato de sodio. Las solucio-

** Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, FIME-UANL, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, Ave. Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, C.P. 66451.

** UABC, Instituto de Ingeniería, Laboratorio de Corrosión y Materiales, Mexicali, Baja California, México, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal s/n Col. Insurgentes Este, C.P. 21280.

nes de NaCl y Na_2SO_4 se seleccionaron porque permiten simular condiciones de ambiente urbano y urbano-industrial.

Experimentación

Se obtuvieron láminas termogalvanizadas de acero LI de 0.9 mm de espesor, y de acero ARBA de 1.5 mm de espesor. La composición química de los aceros se determinó con un espectrómetro de chispa (Arl Metal Analyzer). Se montaron muestras de 10 X 15 mm en baquelita, el pulido grueso se llevó hasta lija 2400, y el pulido fino en paño con alúmina de hasta 0.3 μm . La microestructura de los aceros y el espesor del recubrimiento se obtuvieron con un microscopio óptico Olympus con analizador de imágenes. La sección transversal y la composición química del recubrimiento se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo Jeol.

Para el análisis gravimétrico se utilizaron ocho probetas de 30 X 30 mm de cada acero, éstas fueron etiquetadas y pesadas al inicio de la prueba. Se pesaron cada 48 horas durante catorce días. Se utilizó una solución de 0.85 M de NaCl pH 6.5 como electrolito. Las probetas se limpiaron en baño ultrasónico al retirarse de la solución, y se secaron con alcohol etílico y aire caliente, la pérdida de peso se determinó en una microbalanza. La medición del potencial a circuito abierto (PCA) se realizó durante trece días en el mismo electrolito de las pruebas gravimétricas. Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante polarización potenciodinámica y extrapolación de Tafel con un potenciostato-galvanostato PC1-FAS4, marca Gamry Instrument. Las mediciones de polarización se realizaron con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y grafito como contraelectrodo. El análisis de datos se llevó a cabo con el software CMS-100 del equipo de medición. Los barridos se realizaron después de 1, 24, 48 y 168 horas de inmersión. El rango de polarización fue de 500 mV anódica y catódicamente contra el PCA; la velocidad de barrido de 5 mV/s y el área

del electrodo de trabajo de 4 cm^2 . Como comparativo, se realizaron ensayos electroquímicos con una solución de 0.5 M de Na_2SO_4 pH 4.

Resultados y discusión

La composición química de los aceros se muestra en la tabla I, el menor contenido de elementos de aleación lo presenta el acero LI. La microestructura de este acero se compone de granos grandes de ferrita, debido principalmente a su composición química, el acero ARBA presentó carburos segregados en las fronteras de grano (figura 1). Se observó sólo la presencia de dos fases en el recubrimiento de los aceros analizados, las fases Γ y δ , la composición química del recubrimiento en ambos aceros se presenta en la tabla II. La fase δ en el acero LI presentó un mayor porcentaje de Fe (13.48%) que en el ARBA (9.4%), en el caso de la fase Γ se presentó el mismo comportamiento. Ambas láminas se someten al mismo tratamiento térmico posterior al galvanizado en la línea de producción.

En la figura 2 se muestran imágenes de SEM de la sección transversal del recubrimiento de ambos aceros. El espesor promedio del recubrimiento en el acero LI fue de 7.348 μm y de 5.791 μm en el ARBA.

Tabla I. Composición química de los aceros (a) acero ARBA, (b) acero LI.

Acero ARBA						
C	Si	S	P	Mn	Al	Nb
0.065	0.022	0.0049	0.0151	0.500	0.038	0.035
Acero LI						
C	Si	S	P	Mn	Al	Nb
0.005	0.003	0.0089	0.0137	0.133	0.042	0.011

Tabla II. Composición química de las fases del recubrimiento (a) fase δ , (b) fase Γ .

Elemento	Acero LI	Acero ARBA
a) Fase δ		
Fe	13.48 %	9.40 %
Zn	86.52 %	90.60 %
b) Fase Γ		
Fe	32.84 %	25.53 %
Zn	67.16 %	74.47 %

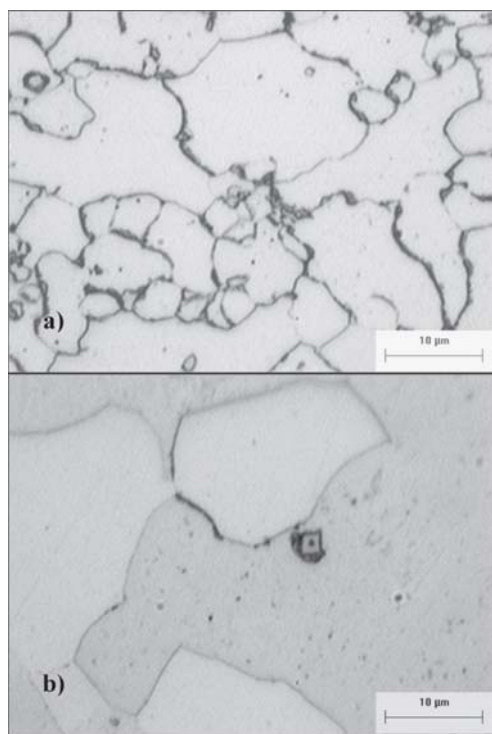


Fig. 1. Microestructura del acero base, a) ARBA, b) LI.

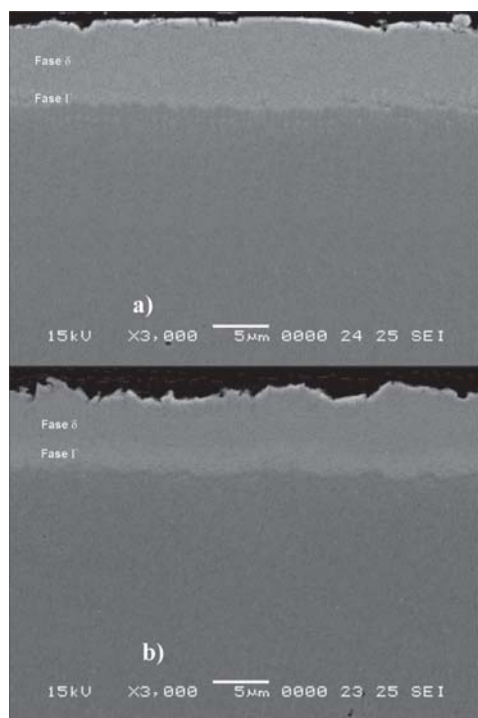


Fig. 2. Micrografía del recubrimiento, (a) acero ARBA, (b) acero LI.

Las mediciones del PCA se realizaron durante trece días, las gráficas se muestran en la figura 5. El valor inicial del PCA en el recubrimiento del acero LI fue de -0.890 V, y de -0.874 V en el caso del ARBA. Este valor se aleja de las mediciones típicas de recubrimientos, como el EG o GIC, donde la parte superior del recubrimiento presenta porcentajes de Fe, incluso menores a 5%, y valores de PCA superiores a -1 V.⁷ Se observó un comportamiento estable durante los primeros cuatro días de prueba; posteriormente se presentó una tendencia a ennoblecimiento. A partir del tercer día de inmersión, en el electrolito se formaron depósitos blancos de productos de corrosión, principalmente simoncoleita e hidróxido de Zn, como se observa en las figuras 3 y 4. El valor del PCA depende de la concentración de Fe en el recubrimiento; conforme éste se incrementa, el PCA tenderá a un valor más positivo.⁸⁻¹⁰

Se obtuvieron las velocidades de corrosión en mm/año (figura 6); éstas decrecieron conforme transcurrió la prueba, tanto por el incremento en el contenido de Fe de la superficie como por la formación de productos de corrosión. La figura 7 muestra las curvas de polarización obtenidas después de 120 horas de inmersión en el electrolito de NaCl. El comportamiento fue activo y se observó una disolución del Zn del recubrimiento. La menor velocidad de corrosión la presentó el

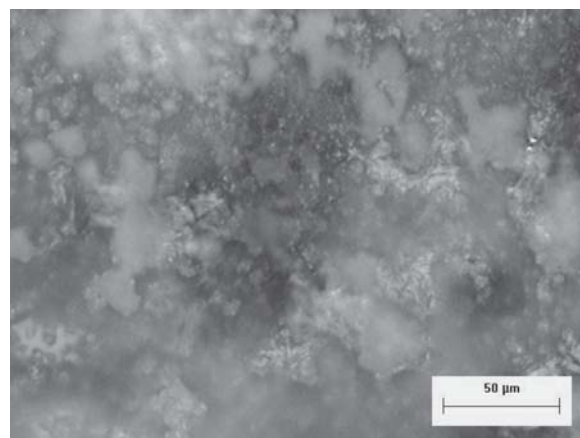


Fig. 3. Micrografía del acero LI termogalvanizado después de 168 horas de inmersión en el electrolito.

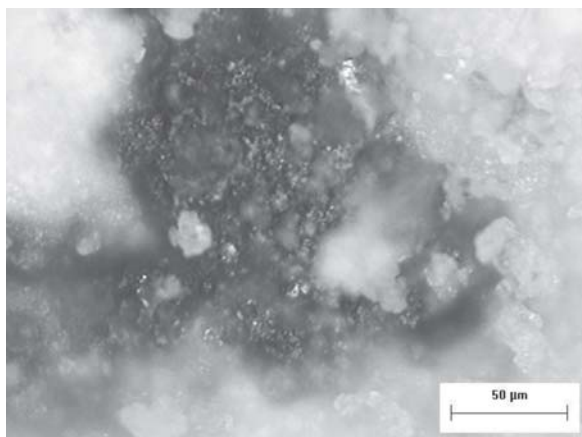


Fig. 4. Micrografía del acero ARBA termogalvanizado después de 168 horas de inmersión en el electrolito.

acero LI, como se observa en la figura 6. Las gráficas obtenidas después de 1, 24, 48 y 168 horas de inmersión son similares a las mostradas en la figura 7. Al final del ensayo se pudo observar una disminución en el valor de pH de la solución de NaCl (pH 5-9~6), debido a la presencia de sales de hierro que se forman como productos de corrosión y las cuales son ácidas. En el caso de las soluciones de Na_2SO_4 no se observó cambio en el valor de pH.

Los resultados de las pruebas de polarización obtenidas en el electrolito ácido mostraron una tendencia activa durante todos los barridos. La capacidad de formar películas protectoras en el recubrimiento se vio mermada, principalmente, por la evolución de hidrógeno. La figura 8 presen-

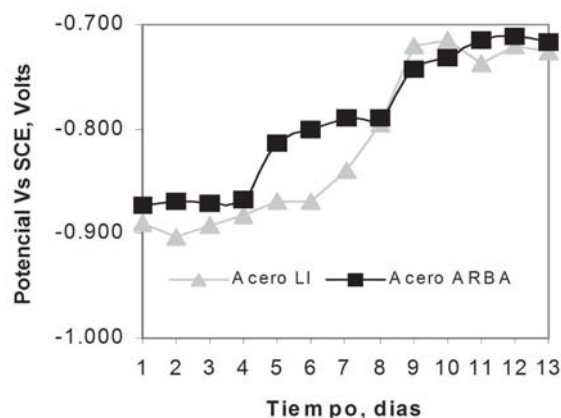


Fig. 5. Valores de EOC durante trece días en inmersión en la solución de cloruros.

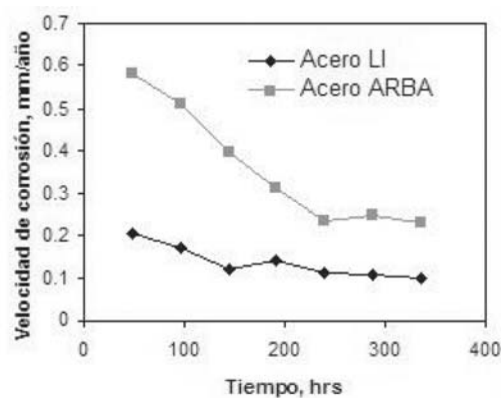


Fig. 6. Gráfica de velocidades de corrosión de los dos aceros en mm/año.

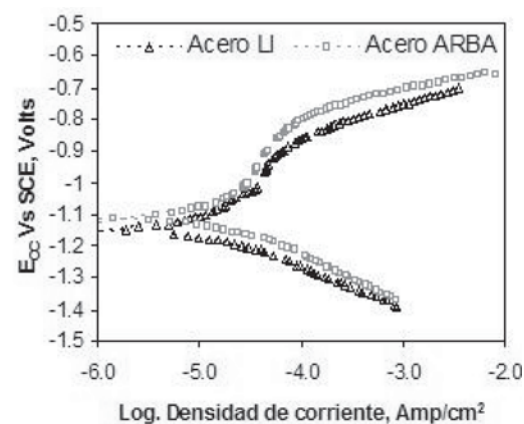


Fig. 7. Gráficas de polarización después de 120 horas de inmersión en la solución 0.8 M de NaCl pH 6.5.

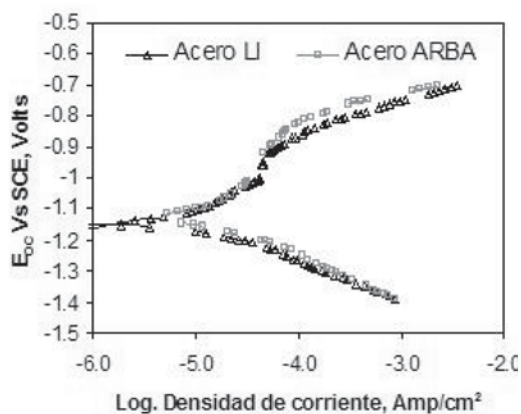


Fig. 8. Gráficas de polarización electroquímica después de 120 horas en inmersión en una solución 0.5M Na_2SO_4 pH 4.

ta el comportamiento en este electrolito después de 120 horas en inmersión. El mayor contenido de Fe, presente en la fase δ (tabla II), contribuye a disminuir los valores de velocidad de corrosión y de E_{OC} . Las gráficas obtenidas después de 1, 24, 48 y 168 horas de inmersión son similares a las mostradas en la figura 8. Se observó una tendencia más positiva del E_{OC} , conforme transcurrió el tiempo de inmersión, aunque éste siguió en la zona de inmunidad del acero. Es bien conocido que en ambientes industriales los recubrimientos de Zn son más afectados que en ambientes marinos o rurales, sin presentar periodos húmedo-seco, condición en la cual dicha comparación no es válida.

Conclusiones

Los valores de PCA en los dos aceros presentaron una tendencia más positiva, conforme se incrementaba el tiempo de inmersión en el electrolito. Los valores alcanzados están en la zona de inmunidad del acero. Las diferencias en los valores de PCA se explican por la variación en el porcentaje presente de Fe en el recubrimiento de los aceros termogalvanizados.

Los valores de velocidad de corrosión expresados en mm/año muestran una tendencia a la baja durante los ensayos gravimétricos, debido al enriquecimiento de Fe en la superficie del recubrimiento y el depósito de productos de corrosión insolubles, que se ve corroborado con los valores de E_{OC} .

El mayor porcentaje de Fe en la fase δ contribuyó a una menor velocidad de corrosión y valores de E_{OC} en el acero LI.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de Paicyt la UANL, FIME-UANL y Conacyt, así como las facilidades otorgadas y el material proporcionado por la empresa Ternium Revestimientos, SA de CV.

Resumen

Se evaluó el comportamiento a la corrosión de dos aceros termogalvanizados, uno libre de intersticiales (LI) y uno de alta resistencia baja aleación (ARBA), mediante polarización potenciodinámica y gravimetría, en soluciones de NaCl y Na_2SO_4 . Se observó un comportamiento activo en los recubrimientos de ambos aceros. El potencial a circuito abierto (E_{OC}) presentó un comportamiento más positivo durante la prueba y la velocidad de corrosión obtenida en los ensayos gravimétricos se vio disminuida. Se obtuvo la composición química de ambos aceros y del recubrimiento, así como el espesor de cada recubrimiento.

Palabras clave: Polarización, Termogalvanizado, Intermetálicos, Protección galvánica, Aleación FeZn.

Abstract

The corrosion behavior of two different thermo galvanized steels, an Interstitial free (IF) steel and a high strength low alloy (HSLA) steel, were evaluated using potentiodynamic and gravimetric testing, in both NaCl and Na_2SO_4 solutions. An active behavior was observed for both steels. As the time increases, the open circuit potential (E_{OC}) became more positive and the corrosion rate was lower. Chemical composition of the two steels and the coatings was obtained along with the measurement of the thickness of each coating.

Keywords: Polarisation, Galvannealing, Intermetallic compounds, Galvanic protection, FeZn alloy.

Referencias

1. N. Bandyopadhyay, G. Jha, A.K. Singh, T.K. Rout, N. Rani, "Corrosion behaviour of galvanized steel sheet", Surface & Coatings Technology, Netherlands, 2006. 200, pp. 4312-4319.

2. M. Elisabete M.Almeida. "Guia sobre Proteccao Anticorrosiva na Industria Automóvel.", Portugal, Protap. 2000, p. 45-51.
3. Editor D.L. Olson, ASM Handbook, Volume 13 Corrosion, EUA. 2001, pp. 755-769.
4. E. Almeida, M. Morcillo. "Lap - Joint Corrosion of Automotive Coatings Materials In Chloride Media. Part 2 - Galvannealed Steel." , Surface and Coatings Technology, EUA, 2000. Vol. 124, pp. 180 -189.
5. M.S. Vukasovich. "A Glossary of Corrosion - Related Terms Used in Science and Industry." SAE, EUA. - 1994.
6. X.G. Zhang and I.C. Bravo., "Electrochemical Striping of Galvannealed Coatings on Steel." Corrosion - E.U.A. 1994, Vol. 50, No. 4, pp. 308-317.
7. T. Nakamori, Y. Adachi, M. Arai y A. Shibuya, "Coatings Adhesion and Interface Structure of Galvannealed Steel.", ISIJ International, Japón, 1995. Vol. 35, No. 12, pp 1494-1501.
8. "Conventions Applicable to Electrochemical measurements in Corrosion Testing ASTM G3" Annual Book of ASTM standard, EUA, 2001, Volume 03.02, pp. 102-110.
9. "Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements ASTM G5", Annual Book of ASTM standard, E.U.A., 2001. Volume 03.02., pp. 124-134.
10. "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus ASTM B117", Annual Book of ASTM standard, E.U.A., 2001. Volume 03.02., pp. 1-8.
11. A. Besseyrias, F. Dalard, J.J. Rameau y H. Baudin. "A Study of Galvanic Corrosion During Coulometric Dissolution of Galvannealed Steel." Corrosion Science, E.U.A., 1995. Vol. 37, No. 4, pp. 587-595.
12. A. Besseyrias, F. Dalard, J.J. Rameau y H. Baudin. "Electrochemical Behaviour of Zinc-Iron Intermetallic Compounds in an Aqueous Solution Containing NaCl and ZnSO4." Corrosion Science, E.U.A., 1997. Vol. 39, No. 10-11, pp 1883-1896.

Recibido: 9 de febrero de 2007

Aceptado: 6 de marzo de 2007